

PUB-NO: FR002601137A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: FR 2601137 A1
TITLE: Method and device for measuring partial pressures of oxygen in gases
PUBN-DATE: January 8, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BRIOT, FRANCOIS PIERRE	N/A
VITTER, GERARD RAYMOND ROBERT	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CENTRE NAT RECH SCIENT FR	

APPL-NO: FR08609778

APPL-DATE: July 4, 1986

PRIORITY-DATA: FR08609778A (July 4, 1986)

INT-CL (IPC): G01 N 027/56

EUR-CL (EPC): G01N027/56

US-CL-CURRENT: 431/76

ABSTRACT:

Device for measuring a partial pressure of oxygen in a gas or mixture of gases, comprising: - an element 1, made of a solid electrolyte material which conducts through oxygen ions, in the form of a bar; - two electrodes 2, 3 arranged against the surface of the bar near its ends; - two rods 8, 9 made of a refractory insulating material, with axes parallel to that of the bar, and optionally arranged against this bar, the said rods respectively comprising: - for the first, two capillary channels 10, 11 parallel to the axis and intended respectively to house the two electrical wires 4, 5 connecting each of the electrodes to a voltage measurement device, - for the second, four capillary channels 12, 13, 15, 16 capable respectively of housing the two wires 6a, 6b, 7a, 7b of two thermocouples 6, 7 held near the surface of each of the two electrodes, and intended respectively to measure the temperature prevailing in the vicinity of each of them.



(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 601 137

(21) N° d'enregistrement national : 86 09778

(51) Int Cl⁴ : G 01 N 27/26 // F 23 N 5/00.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 4 juillet 1986.

(71) Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE. — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : François Pierre Briot et Gérard Raymond Robert Vitter.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 1 du 8 janvier 1988.

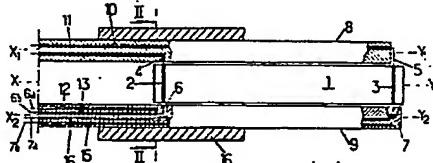
(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux appartenants :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

(54) Procédé et dispositif pour la mesure des pressions partielles d'oxygène dans les gaz.

(57) Dispositif pour mesurer une pression partielle d'oxygène dans un gaz ou mélange gazeux comportant :
— un élément 1, en matériau électrolyte solide conducteur par ions oxygène, sous forme de barreau;
— deux électrodes 2, 3 disposées contre la surface du barreau au voisinage de ses extrémités;
— deux tiges 8, 9 en matériau isolant réfractaire, d'axes parallèles à celui du barreau et disposées éventuellement contre celui-ci, lesdites tiges comportant respectivement :
— pour la première, deux canaux capillaires 10, 11 parallèles à l'axe et destinés à loger respectivement les deux fils électriques 4, 5 reliant chacune des électrodes à un dispositif de mesure de la tension,
— pour la deuxième, quatre canaux capillaires 12, 13, 15, 16 propres à loger respectivement les deux fils 6a, 6b, 7a, 7b de deux thermocouples 6, 7 maintenus à proximité de la surface de chacune des deux électrodes et destinés à mesurer respectivement la température régnant au voisinage de chacune d'elles.



FR 2 601 137 - A1

Procédé et dispositif pour la mesure des pressions
partielles d'oxygène dans les gaz

5

L'invention a pour objet un procédé et un dispositif pour la mesure des pressions partielles d'oxygène dans les gaz.

Elle a été faite au Laboratoire d'Ionique et
10 d'Electrochimie de l'Institut National Polytechnique de
Grenoble, Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 1213.

On rappelle que le problème de la mesure de la
pression partielle d'oxygène dans les gaz ou mélanges
gazeux se pose aussi bien dans l'industrie que dans le
15 domaine médical ou encore au laboratoire.

Dans l'industrie, c'est en rapport avec
- la régulation et le contrôle des combustions,
- le contrôle des atmosphères lors des traitements
thermiques en métallurgie,
20 - les fours de verrerie,
- les fours pour céramique.

Dans le domaine médical, il s'agit de contrôler
les atmosphères de respiration et au laboratoire le pro-
blème se pose pour les mesures thermodynamiques et pour
25 l'étude de certaines propriétés liées à la pression
d'oxygène.

On connaît déjà des dispositifs du genre en ques-
tion, dénommés jauge électrochimiques, et ce notamment
par le brevet français N° 73 32671 qui a pour objet une
30 jauge électrochimique à oxygène comprenant un compartiment
de référence fermé qui est rempli de palladium, d'oxyde de
palladium ou d'un mélange des deux et qui est au moins
partiellement délimité par un électrolyte solide.

Ce type de jauge électrochimique donne dans l'en-
35 semble satisfaction mais est complexe et pose un certain
nombre de problèmes, notamment

- du point de vue de l'étanchéité entre le compartiment de référence et l'extérieur (ou compartiment de mesure), en particulier à haute température,
 - en raison de la possibilité de l'épuisement en oxygène du compartiment de référence par suite notamment d'une fuite électrique entre les électrodes et
 - dans l'éventualité où il y a non-homogénéité de la température le long de l'électrolyte solide sur la surface extérieure de celui-ci.
- 10 De plus, ce type de dispositif ne permet pas, dans sa construction actuelle, de réaliser des mesures de pression partielle d'oxygène à des températures supérieures à 1000°C.

15 L'invention a donc pour but, surtout, de fournir un procédé et un dispositif simples pour la mesure des pressions partielles d'oxygène ne présentant plus les inconvénients précités des dispositifs selon l'art antérieur tout en étant opérationnel tant aux températures inférieures que supérieures à 1000°C.

20 Or, les Inventeurs ont eu le mérite de trouver que, si un conducteur par ions oxygène, notamment par ions oxyde, autrement dit un électrolyte solide, comportant deux électrodes, est plongé dans un gaz contenant de l'oxygène dont il s'agit de mesurer la pression partielle 25 P, les deux électrodes étant respectivement à la température T et T + ΔT, il apparaît entre ces deux électrodes une différence de potentiel E donnée par la formule :

$$E = \Delta T \left(\frac{R}{nF} \ln P + A \right) \quad (I)$$

30 dans laquelle

- n représente le nombre d'électrons échangés aux électrodes, à savoir quatre électrons dans le cas de l'ion oxyde,
- R est la constante des gaz parfaits,
- F est le nombre de Faraday et

- A est une constante dépendant de la nature des électrodes et de l'électrolyte solide.

La constante A est due à l'effet thermoélectrique proprement dit, encore appelé effet Thomson ou effet 5 Seebeck.

Le terme $\frac{R}{nF} \ln P$ est dû à la différence des entropies des différentes particules participant à la réaction d'électrode.

La tension est donc pratiquement proportionnelle à 10 ΔT et à $\ln P$ et la mesure simultanée de la tension et de la différence de température entre les deux électrodes permet de connaître la pression partielle d'oxygène.

Il s'ensuit que le procédé conforme à l'invention pour mesurer une pression partielle d'oxygène dans un gaz 15 ou mélange gazeux est caractérisé par le fait

- que l'on plonge au sein dudit gaz ou mélange gazeux deux électrodes reliées par un électrolyte solide conducteur par ions oxygène en s'arrangeant pour que les 20 deux électrodes se trouvent à des températures différentes respectivement égales à T et T + ΔT et

- que l'on mesure simultanément ΔT et la différence de potentiel E apparaissant entre les électrodes, la pression partielle d'oxygène P étant alors fournie par la formule (I).

25 Le dispositif conforme à l'invention pour mesurer une pression partielle d'oxygène dans un gaz ou mélange gazeux est caractérisé par le fait qu'il comprend essentiellement un élément en matériau électrolyte solide conducteur par ions oxygène portant au contact de sa surface 30 deux électrodes établies en un matériau conducteur électronique, ces électrodes étant disposées l'une de l'autre à une distance suffisante pour qu'il soit possible d'établir entre elles un gradient thermique et reliées individuellement par un conducteur électronique à un dispositif 35 de mesure de tension, ledit dispositif comportant en outre un système propre à déterminer la différence entre les

températures régnant respectivement au voisinage de chacune des électrodes.

Dans un mode de réalisation avantageux, le dispositif conforme à l'invention comporte :

- 5 - un élément, en matériau électrolyte solide conducteur par ions oxygène, sous forme de barreau,
- deux électrodes disposées contre la surface du barreau au voisinage de ses extrémités,
- deux tiges en matériau isolant réfractaire, d'axes parallèles à celui du barreau et disposées éventuellement contre celui-ci, lesdites tiges comportant respectivement
- 10 - pour la première, deux canaux capillaires parallèles à l'axe et destinés à loger respectivement les deux fils électriques reliant chacune des électrodes à un dispositif de mesure de la tension,
- 15 - pour la deuxième, quatre canaux capillaires parallèles à l'axe et propres à loger respectivement les deux fils de deux thermocouples maintenus à proximité de la surface de chacune des deux électrodes et destinés à mesurer respectivement la température régnant au voisinage de chacune d'elles.
- 20
- 25 Mises à part les susdites dispositions, l'invention vise encore d'autres dispositions qui s'utilisent de préférence en même temps et dont il sera plus explicitement question ci-après.

Et elle pourra de toute façon être bien comprise à l'aide du complément de description qui suit et des dessins, lesquels complément de description et dessins étant relatifs à des modes de réalisation avantageux.

Dans les dessins,

- 30 - la figure 1 montre en élévation avec coupes partielles, un dispositif pour la mesure des pressions partielles d'oxygène établi conformément à l'invention,
- 35

- la figure 2 montre, en coupe selon II-II fig. 1, le dispositif selon la figure 1,
- la figure 3 montre schématiquement un four équipé du dispositif selon les figures 1 et 2.

5 Se proposant par conséquent de mesurer la pression partielle de l'oxygène faisant partie d'un mélange gazeux, on s'y prend comme suit ou de façon équivalente.

On plonge au sein du mélange gazeux en question deux électrodes reliées entre elles par un électrolyte solide conducteur par ions oxygène et on s'arrange pour que les deux électrodes se trouvent à des températures différentes l'une de l'autre, respectivement T et $T + \Delta T$.

On mesure simultanément T et $T + \Delta T$ ainsi que la différence de potentiel apparaissant entre les électrodes.

15 On calcule enfin la pression partielle d'oxygène P à partir de la formule :

$$E = \Delta T \left(\frac{R}{nF} \ln P + A \right) \quad (I)$$

dans laquelle

- 20 - n représente le nombre d'électrons échangés aux électrodes, à savoir quatre électrons dans le cas de l'ion oxyde,
- R est la constante des gaz parfaits,
- F est le nombre de Faraday et
- 25 - A est une constante dépendant de la nature des électrodes et de l'électrolyte solide.

Le procédé est applicable pour la mesure de pressions partielles d'oxygène de 10 à 10^{-30} atmosphères pour des températures d'environ 500°C à environ 1500°C .

30 L'électrolyte solide utilisé est avantageusement constitué par de la zirconie stabilisée, notamment de la zirconie stabilisée par environ 10 % d' Y_2O_3 ; n est alors égal à 4.

En effet,

- 35 - ce sont les lacunes d'oxygène qui assurent la conduction ionique et, par conséquent, cet électrolyte solide est sélectif de l'oxygène,

- sa conductivité ionique est très élevée,
- il est très stable chimiquement,
- sa conductivité électronique est faible, ce qui n'introduit pas une grosse erreur sur la pression mesurée.

5 Il est toutefois bien entendu que l'on peut également utiliser tous autres conducteurs ioniques.

Les électrodes doivent être constituées par un matériau remplissant certaines conditions pour accélérer et ne pas altérer la mesure. Les critères de choix du 10 matériau constitutif sont les suivants :

- il doit être bon conducteur électronique dans le domaine de température dans lequel doit être effectuée la mesure,
- il ne doit pas réagir avec l'oxygène (réduction 15 ou oxydation) pour ne pas modifier la pression d'oxygène,
- il doit être poreux afin de faciliter le bon contact dans le microdomaine de la réaction.

Compte tenu de ces différentes contraintes, on utilise avantageusement des électrodes en platine, pouvant 20 être obtenues par dépôt d'une couche de peinture poreuse de platine pour assurer un bon contact, des fils de platine étant prévus pour la prise de potentiel.

Pour mesurer le gradient de température, on peut avoir recours à deux thermocouples Pt/Pt-Rh à 10 % à l'aide 25 de desquels on détermine respectivement les températures T et $T + \Delta T$.

Il est délicat de faire coïncider exactement chaque électrode et le thermocouple correspondant, une erreur sur le ΔT réel n'étant donc pas exclue. Cette erreur reste 30 toutefois constante durant toutes les mesures.

L'électrode et le thermocouple n'étant pas en contact, on admet que la température est identique pour le gaz, l'électrode et le thermocouple.

Pour mesurer la différence de potentiel entre les 35 électrodes, on peut avoir recours à un voltmètre relié aux électrodes.

Ce voltmètre doit être doté d'une impédance d'entrée suffisamment élevée pour ne pas transformer la jauge en pile (on signale à titre d'exemple qu'on a utilisé avantageusement un appareil ayant une impédance d'entrée 5 supérieure à $10^9 \Omega$).

Le procédé donne des résultats d'autant plus précis que ΔT est plus grand ; dans la pratique, on s'arrange pour que ΔT soit au moins de l'ordre de $100^\circ C$, compte tenu de la précision des appareils propres à mesurer des différences de température dans les domaines de température de travail rencontrés.

La détermination de la constante A peut se faire avantageusement en appliquant le procédé à des mélanges gazeux contenant de l'oxygène à une pression partielle 15 connue.

A titre d'exemple, on signale la valeur de A pour le "couple" électrolyte solide-électrode suivant :

	Nature de l'électrolyte solide	Nature de l'électrode	A
20	$ZrO_2_{0,9} - Y_2O_3_{0,1}$	Platine	0,25 millivolt par $^\circ K$

Ceci étant, le dispositif conforme à l'invention pour la mesure de la pression partielle de l'oxygène dans un mélange gazeux, dispositif qui par conséquent est propre à la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention, 25 comporte essentiellement un élément 1 en matériau électrolyte solide conducteur par ions oxygène, par exemple une zircone stabilisée par Y_2O_3 , portant au contact de sa surface deux électrodes respectivement 2 et 3 établies en un matériau conducteur électronique, avantageusement en platine.

Ces deux électrodes sont disposées à une distance l'une de l'autre, suffisante pour qu'il soit possible d'établir entre elles un gradient thermique ΔT le plus grand possible (de préférence au moins de l'ordre de $100^\circ C$ 35 compte tenu des précisions fournies plus haut à cet égard).

Pour ce faire et à supposer que la pression partielle d' O_2 doive être mesurée à l'intérieur d'un four dont la température moyenne est de 1000°C ou plus, on peut faire en sorte que l'une des électrodes soit placée à 5 l'intérieur d'une cavité prévue dans la paroi du four, cette cavité devant bien entendu être remplie du même mélange gazeux que le four proprement dit.

Les électrodes 2 et 3 sont reliées individuellement par un conducteur électrique, respectivement 4 et 5, 10 aux bornes d'un dispositif de mesure de la tension non montré.

Par ailleurs, on prévoit un système propre à mesurer la différence entre les températures régnant respectivement au voisinage de chacune des électrodes.

15 Ce système peut également mesurer directement la température régnant au voisinage de chaque électrode, ce qui constraint simplement à faire la différence entre les deux valeurs mesurées.

Selon un mode de réalisation avantageux montré 20 figure 1, on fait comporter au susdit dispositif un élément 1 en matériau électrolyte solide, présentant une forme de barreau cylindrique ou de section polygonale, d'axe XY.

On dispose alors avantageusement les électrodes 25 2 et 3 au voisinage des extrémités du barreau en les constituant par exemple sous la forme d'une couche de peinture poreuse de platine entourant le barreau, des fils conducteurs 4 et 5, également en platine, assurant la prise de potentiel.

30 On dispose par ailleurs, au voisinage de chacune des deux électrodes, respectivement un thermocouple 6 et 7 pour mesurer la température régnant au voisinage de l'électrode correspondante ; chacun des deux thermocouples est relié par deux fils, respectivement 6a, 6b et 7a, 7b à 35 un dispositif de mesure de la tension créée non montré.

Dans le mode de réalisation décrit, le dispositif

comporte, pour "guider" les différents conducteurs électriques venant d'être décrits, deux tiges en matériau isolant réfractaire, respectivement 8 et 9 d'axes respectivement X_1Y_1 et X_2Y_2 parallèles à celui du barreau.

5 Ces deux tiges qui peuvent être établies en Al_2O_3 sont éventuellement disposées au contact du barreau comme montré.

10 Elles comportent respectivement deux et quatre canaux capillaires, dans lesquels passent les susdits conducteurs électriques.

Ainsi, la tige 8 comporte des capillaires 10 et 11 pour les conducteurs 4 et 6 et la tige 9 comporte des capillaires 12, 13, 14 et 15 pour respectivement les conducteurs 6a, 6b, 7a, 7b.

15 Pour maintenir en place l'ensemble constitué par le barreau et les tiges, on peut le monter à l'intérieur d'un tube 16 également en matériau réfractaire isolant comme montré figure 2; ce tube peut comporter des orifices 16a pour la circulation de l'air.

20 Dans la pratique et en ayant recours au dispositif venant d'être décrit, on pourra mesurer la pression partielle de l'oxygène d'un mélange gazeux contenu dans un four schématiquement montré en 17 figure 3 en introduisant ledit dispositif à l'intérieur dudit four par un orifice 25 18 ménagé dans la paroi de telle sorte que l'élément 1 soit placé dans le four.

Il suffit alors de mesurer E et de déterminer ΔT à l'aide de par exemple 3 voltmètres non montrés pour connaître la pression partielle d'oxygène.

30 L'expérience a montré que la "réponse" du dispositif conforme à l'invention est pratiquement instantanée.

L'expérience a montré, de plus, que la précision du dispositif conforme à l'invention est d'autant plus grande que ΔT est important et que la pression partielle d'oxygène est élevée.

35 A titre illustratif, on indique dans le tableau

ci-après la précision réalisée pour diverses pressions partielles d'oxygène et divers gradients thermiques, le dispositif utilisé comportant :

- un barreau cylindrique de 10 cm de longueur et 5 d'un diamètre de 5 mm en zircone stabilisée avec 10 % d' Y_2O_3 ,
- des électrodes en platine poreux,
- deux thermocouples en Pt/Pt-Rh à 10 %.

TABLEAU

10

		Pression partielle d'oxygène à mesurer (en atmosphères)			
		1	10^{-5}	10^{-10}	10^{-15}
15	Pourcentage d'erreur sur la mesure de la pression partielle d' O_2 pour 3 valeurs de ΔT (en °K)	10	65%	77%	88%
		100	7%	8%	9%
		200	4%	4%	5%
					5%

20 Des valeurs réunies dans ce tableau résulte bien l'intérêt qu'il y a à travailler avec un ΔT le plus élevé possible.

25 Le procédé et le dispositif conformes à l'invention peuvent être utilisés à la mesure des pressions partielles d'autres gaz que l'oxygène en utilisant un électrolyte solide comportant des ions de l'espèce, c'est-à-dire du gaz dont la pression partielle doit être mesurée; par exemple, il est possible de mesurer des pressions partielles de chlore, d'hydrogène, de fluor et autres en utilisant comme électrolyte solide respectivement par exemple du SrCl_2-KCl , du HUP et du CaF_2-KF .

30 En suite de quoi et quel que soit le mode de réalisation adopté, on dispose ainsi d'un procédé et d'un dispositif pour mesurer une pression partielle d'oxygène ou d'autres gaz dans un mélange gazeux dont les caractéristiques résultent parfaitement de ce qui précède et qui présente, par rapport à ceux qui existent déjà, de nom-

breux avantages dont notamment celui de pouvoir travailler à des températures supérieures à 1000°C et celui de ne pas poser de problèmes d'étanchéité.

Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui ont été plus spécialement envisagés ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour mesurer une pression partielle d'oxygène dans un gaz ou mélange gazeux, caractérisé par le fait

5 - que l'on plonge au sein dudit gaz ou mélange gazeux deux électrodes reliées par un électrolyte solide conducteur par ions oxygène en s'arrangeant pour que les deux électrodes se trouvent à des températures différentes respectivement égales à T et $T + \Delta T$ et

10 - que l'on mesure simultanément ΔT et la différence de potentiel E apparaissant entre les électrodes, la pression partielle d'oxygène P étant alors fournie par la formule :

$$E = \Delta T \left(\frac{R}{nF} \ln P + A \right) \quad (I)$$

15 dans laquelle

- n représente le nombre d'électrons échangés aux électrodes, à savoir quatre électrons dans le cas de l'ion oxyde,
- R est la constante des gaz parfaits,
- F est le nombre de Faraday et
- A est une constante dépendant de la nature des électrodes et de l'électrolyte solide.

20 2. Dispositif pour mesurer une pression partielle d'oxygène dans un gaz ou mélange gazeux, caractérisé par le fait qu'il comprend essentiellement un élément (1) en matériau électrolyte solide conducteur par ions oxygène portant au contact de sa surface deux électrodes (2, 3) établies en un matériau conducteur électronique, ces électrodes étant disposées l'une de l'autre à une distance suffisante pour qu'il soit possible d'établir entre elles un gradient thermique et reliées individuellement par un conducteur électronique (4, 5) à un dispositif de mesure de tension, ledit dispositif comportant en outre un système (6, 7) propre à déterminer la différence entre les températures régnant respectivement au voisinage de chacune des électrodes.

3. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il comporte :

- un élément (1), en matériau électrolyte solide conducteur par ions oxygène, sous forme de barreau,
- 5 - deux électrodes (2, 3) disposées contre la surface du barreau au voisinage de ses extrémités,
- deux tiges (8, 9) en matériau isolant réfractaire, d'axes parallèles à celui du barreau et disposées éventuellement contre celui-ci, lesdites tiges comportant respectivement
- 10 - pour la première, deux canaux capillaires (10, 11) parallèles à l'axe et destinés à loger respectivement les deux fils électriques (4, 5) reliant chacune des électrodes à un dispositif de mesure de la tension,
- 15 - pour la deuxième, quatre canaux capillaires (12, 13, 15, 16) propres à loger respectivement les deux fils (6a, 6b, 7a, 7b) de deux thermocouples (6, 7) maintenus à proximité de la surface de chacune des deux électrodes et destinés à mesurer respectivement la température régnant au voisinage de chacune d'elles.

4. Application du procédé selon la revendication 1 et du dispositif selon l'une des revendications 2 et 3 à la mesure des pressions partielles d'autres gaz que l'oxygène dans un mélange gazeux contenant ces gaz, recours étant alors fait à un électrolyte solide comportant les ions de l'espèce, c'est-à-dire du gaz dont la pression partielle doit être mesurée.

FIG.1.

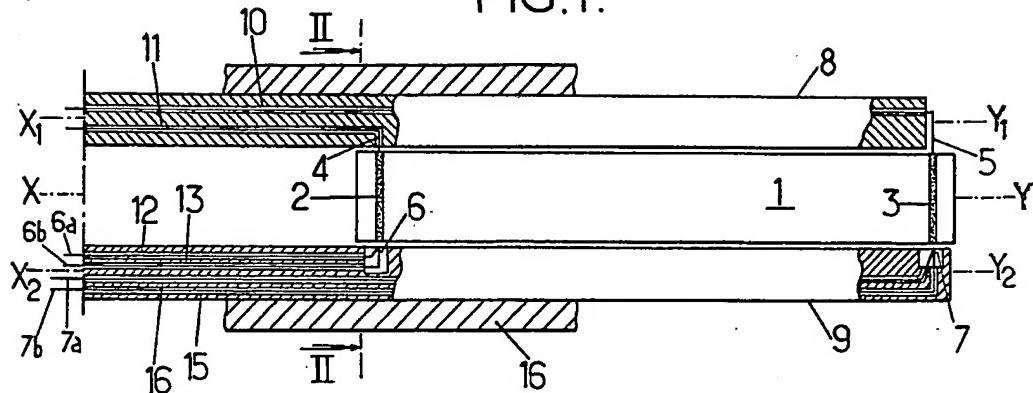


FIG.2.

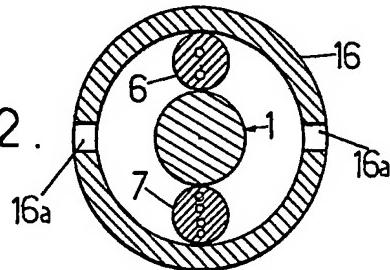


FIG.3.

